

**Министерство образования и науки Российской Федерации**  
федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего  
образования



**«НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ТОМСКИЙ  
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

---

Направление подготовки/профиль 18.06.01 – «Химическая технология» / 05.17.08 –  
«Процессы и аппараты химических технологий»

Инженерная школа природных ресурсов

Отделение Химической инженерии

**Научный доклад об основных результатах подготовленной  
Научно-квалификационной работы**

Тема научного доклада
<b>«Снижение коксообразования в реакторах риформинга»</b>

УДК 665.642.4.092.892-044.57

Аспирант

Группа	ФИО	Подпись	Дата
А4-52	Кокшаров Антон Георгиевич		

Руководитель профиля подготовки

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
доцент ОХИ ИШПР	Белинская Н.С.	К.Т.Н.		

Руководитель отделения

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ОХИ ИШПР	Короткова Е.И.	д.т.н., профессор		

Научный руководитель

Должность	ФИО	Ученая степень, звание	Подпись	Дата
профессор ОХИ ИШПР	Иванчина Эмилия Дмитриевна	д.т.н., профессор		

Томск–2018 г.

## Общая характеристика работы

### Актуальность работы

Деактивация катализатора является главной проблемой энергосбережения в промышленной химии. Полностью предотвратить дезактивацию катализаторов невозможно, также как и протекание в процессе побочных реакций, но необходимо проводить систематические исследования процесса дезактивации и с применением методов математического моделирования. Быстрая и необратимая дезактивация катализаторов риформинга, платформинга, каткрекинга приводит к существенному росту затрат на покупку и перегрузку дорогих контактов, особенно в случае катализаторов, содержащих благородные металлы (родий, платина, палладий). С использованием метода математического моделирования на основе учёта многообразных факторов, влияющих на скорость дезактивации катализаторов решена проблема эффективности и энергосбережения в производстве низкозастывающих углеводородных топлив. Сложности создания и использования математических моделей, разработанных на основе данных, полученных в лабораторных условиях, для усовершенствования процессов, протекающих в промышленных реакторах, предложено использовать данные, полученные на промышленных установках с учётом специфики технологии данного процесса, конструкции реактора, разнообразия используемого сырья. Ранее, при разработке математической модели процесса каталитического риформинга, была учтена реакционная способность углеводородов и их вклад в суммарный показатель качества конечного продукта – его октановое число. Исследования, проведенные далее в этом направлении сотрудниками кафедры Химической технологии топлива и химической кибернетики Томского политехнического университета, показали, что важнейшим условием оптимальной эксплуатации бифункциональных катализаторов риформинга является сбалансированность их кислотной и металлической активности. Ранее выполненные исследования показали, что скорость превращения углеводородов в целевых и побочных реакциях зависит от сбалансированности металлической и кислотной активности катализатора, учет этого фактора обеспечивает оптимизацию режимов процесса риформинга бензинов. Также установлено, что процесс формирования активных Pt-центров катализаторов риформинга в аппаратах циркуляционного контура регенерации протекает через стадию превращения хлористого водорода в хлор ( $\text{HCl}/\text{Cl}_2$ ) в процессе оксихлорирования. Данный параметр принят в качестве критерия для оценки эффективности стадии оксихлорирования. Минимально необходимое значение конверсии  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  соответствует 25-30 %, которое в наибольшей степени зависит от температуры. Увеличение температуры на каждый 1 °C в реакционном аппарате в диапазоне температуры 480-520 °C увеличивает степень конверсии  $\text{HCl}/\text{Cl}_2$  на 1,25 % при условии постоянства других параметров технологического режима (концентрация кислорода, влаги и расход хлорорганического вещества).

**Объект исследования:** реакторы и контуры регенерации катализаторов каталитического риформинга бензинов.

**Предмет исследования:** физико-химические закономерности процессов химического превращения и регенерации катализаторов риформинга бензинов.

**Цель научно-квалификационной работы** заключается установлении закономерностей снижения коксообразования в реакторах риформинга со стационарным и движущимся слоем катализатора оптимизацией динамической подачи воды, конструкции и режимов вспомогательного оборудования

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Определение факторов, влияющих на дезактивацию катализатора в течение его рабочего цикла.

2. Установление физико-химических закономерностей окисления предшественников кокса водой и формирования активных центров на поверхности катализатора в процессе хлорирования путем проведения промышленного пробега установки риформинга анализа экспериментальных данных.

3. Разработка математических описаний процессов горения кокса и оксихлорирования Pt-Sn катализаторов риформинга; анализ (с использованием моделей) режимов регенерации катализаторов риформинга с выдачей практических рекомендаций по оптимизации технологического режима.

4. Разработка варианта модернизации реакторного блока установки риформинга с движущимся слоем катализатора в части реконструкции технологического контура для осуществления окислительной регенерации и оксихлорирования.

### **Научная новизна**

1. Установлено, что образующиеся коксогенные структуры, вызывающие дезактивацию Pt-Re Pt-Sn катализаторов в процессе риформинга бензинов имеют аморфную природу и участвуют в реакциях окисления и гидрирования при добавлении  $H_2O$  и  $H_2$  в реакционную среду аппарата соответственно. Регулирование скоростей реакций окисления и гидрирования аморфных коксогенных структур позволяет замедлить дезактивацию Pt-Re и Pt-Sn катализатора и увеличить длительность межрегенерационного цикла для Pt-Re катализаторов и снизить кратность циркуляции Pt-Sn катализаторов при условии сохранения сбалансированности кислотной и металлической активности оптимизацией расхода хлорорганики. При этом установлен интервал подачи воды и хлора по мере накопления кокса.

2. Установлено, что восстановление активности Pt-Sn катализаторов риформинга происходит в случае выполнения двух стадий регенерации, включающих удаление кокса в процессе окислительной регенерации и оксихлорирование. Длительность процесса и размер зоны оксихлорирования определяется составом и количеством накопленного кокса на катализаторе.

При полном восстановлении активной поверхности селективность катализатора после регенерации позволяет достичь выхода целевого продукта 89,0-90 % мас.

**Теоретическая значимость работы** заключается в установлении условий процессов восстановления активности дезактивированных алюмоплатиновых катализаторов риформинга; определении оптимальных технологических условий ведения процесса по подачи воды и хлора в реакционную зону с применением метода математического моделирования и оптимизации аппаратного оформления контура регенерации.

**Практическая значимость работы**

По аппаратному оформлению в цифрах.

**Методология исследования**

Исследования выполнены с использованием стратегии системного анализа и метода математического моделирования для изучения сложного многостадийного химико-технологического процесса каталитического риформинга, включающего стадии окислительной регенерации и оксихлорирования и определением связей между ними: молекулярный уровень (механизм формирования активных центров на поверхности Pt-Sn катализатора), рабочий цикл в аппарате с движущимся слоем катализатора, взаимосвязь процессов и аппаратов химико-технологической системы.

**Личный вклад** состоит в определении термодинамических параметров реакций процессов регенерации катализаторов. Разработаны математические модели процессов каталитического риформинга бензинов в реакторах со стационарным и движущимся слоем катализатора. Выданы практически значимые рекомендации по оптимизации параметров технологического режима процессов отдельных стадий химического превращения и регенерации. Результаты исследований являются оригинальными и получены лично Кокшаровым А.Г. или при его непосредственном участии.

**Апробация работы**

Результаты исследований, проведенных в рамках написания диссертационной работы, представлены и обсуждены на научно-технических конференциях всероссийского и международного уровней: на Всероссийском конкурсе «Новая идея» на лучшую научно-техническую разработку среди молодежи предприятий и организаций топливно-энергетического комплекса, г. Москва, ФГАОУ ДПО "ИПК ТЭК", 6-9 декабря 2016 г.; На 5-й Международной научно-технической конференции «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства», г. Омск, ОмГТУ, 25-30 Апреля 2015; на XXII Международной конференции по химическим реакторам «ХИМПЕАКТОР-22» (2016 гг).

**Содержание работы**

**Во введении** аргументирована актуальность выбранной темы, ясно выражены цель и задачи исследования, раскрыта научная новизна, теоретическая и практическая значимость работы.

**В первой главе** детально проанализировано состояние российской нефтеперерабатывающей промышленности, выделены существующие актуальные нерешенные задачи в области оптимизации процесса каталитического риформинга. Рассмотрены основные пути модернизации данного процесса за счет оптимизации сырья, поступающего для переработки. Выполнен обзор вариантов промышленной реализации каталитического риформинга с непрерывной регенерацией катализатора. Рассмотрены результаты научно-технических достижений в области производства катализаторов риформинга. Обоснована актуальность использования метода математического моделирования и разработке на его основе компьютерных моделей действующих процессов риформинга. Аналитический обзор подытожен выводом о том, что на основе учета обратимости стадии образования кокса и создании новой методики расчета оптимальной подачи воды в реакторный блок, обеспечивается снижение интенсивности процесса коксообразования.

**Во второй главе** описана нестационарная кинетическая модель процесса каталитического риформинга бензинов, учитывающая коксообразование, а также соотношение вода/хлороводород в реакционной зоне. Рассмотрены этапы разработки математических моделей каталитических процессов переработки углеводородного сырья. Предложен формализованный механизм протекания процесса каталитического риформирования углеводородов. Описан подход к моделированию процесса риформинга с использованием программного продукта Aktiv.

**В третьей главе** проведен мониторинг работы катализаторов каталитического риформинга за отдельно взятый период времени для оценки эксплуатационных характеристик и особенностей их использования. Рассмотрены существующие и предложены новые методы увеличения ресурсоэффективности процесса каталитического риформинга за счет увеличения межрегенерационного цикла работы катализатора. Проведены расчеты по определению оптимального количества воды и хлорорганического соединения, подаваемых в реакторный блок для обеспечения оптимальной активности катализатора во время его работы. Представлено решение технологической задачи по уменьшению массы кокса, отлагающегося на катализаторе риформинга в процессе его эксплуатации.

**В четвертой главе** детально описан процесс дезактивации поверхности катализатора коксовыми отложениями. Подробно рассмотрен процесс восстановления активности катализатора путем его окислительной регенерации. Проведены расчеты, позволяющие установить область протекания процесса выжига кокса при регенерации катализатора. Проанализирована эффективность эксплуатации различных систем и технологий процесса регенерации катализатора. В отдельную часть вынесен вопрос протекания данного процесса на установках с непрерывной регенерацией катализатора. Проведен расчет работы двух главных зон одного из основных аппаратов – регенератора установки риформинга.